

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-238176  
(P2000-238176A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>8</sup> (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 2 H 0 9 2
	7/02		1 0 4 3 K 0 0 7
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	4 F 1 0 0
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 5 G 3 0 7
// H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-43077

(22) 出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
(72) 発明者 金 辰一郎  
東京都目野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72) 発明者 坪井 誠治  
東京都目野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(74) 代理人 10007/263  
弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 水中に浸漬してもカールの発生が抑えられ製造工程上の取り扱い性に優れる透明導電性フィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも熱可塑性高分子フィルムの両面に膜厚1～20 μmの樹脂硬化層が積層され、片面の該樹脂硬化層上に膜厚3～500 nmの金属酸化物からなるガスバリア層と膜厚5～300 nmの金属および／または金属酸化物からなる透明導電層とがこの順に積層されてなり、少なくとも前記ガスバリア層と透明導電層が積層されていない片面側の樹脂硬化層は、23℃55%RHの吸水率が1%以下であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも熱可塑性高分子フィルムの両面に膜厚1～20  $\mu\text{m}$ の樹脂硬化層が積層され、片面の該樹脂硬化層上に膜厚3～500 nmの金属酸化物からなるガスバリア層と膜厚5～300 nmの金属および／または金属酸化物からなる透明導電層とがこの順に積層されてなり、少なくとも前記ガスバリア層と透明導電層とが積層されていない片面側の樹脂硬化層は、23℃55%RHの吸水率が1%以下であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 前記熱可塑性高分子フィルムの23℃における飽和吸水率が1%以下であることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 前記ガスバリア層と透明導電層とが積層されている片面側の樹脂硬化層は、23℃55%RHでの吸水率が1%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 樹脂硬化層は、少なくとも5%水酸化カリウム水溶液、5%塩酸、nメチルピロリドンをそれぞれ滴下して、30℃で10分間放置した後に滴下部分に肉眼で外観変化が生じない請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の透明導電性フィルムは特に好ましくは液晶表示素子の電極基板として用いられ、更にはエレクトロルミネッセンス素子、エレクトロクロミズム素子等の電極基板としても使用することが可能である。

【0002】

【従来の技術】近年、ページャー（ポケベル）やセルラー（携帯電話）、電子手帳、ペン入力機器等の携帯機器利用の拡大につれて、従来のガラス基板に替わってプラスチックを基板とする液晶表示素子が実用化され始めている。

【0003】プラスチック基板を用いた液晶表示素子は前記用途における軽薄化、耐衝撃性向上の要望を満たし、更には表示画像の視認性向上を実現できるが、その欠点である空気や水蒸気等がプラスチックフィルムを透過して液晶層内部に入り込んで表示欠陥を発生する現象を防止するためにガスバリア性を有する層（ガスバリア層）をフィルム上に積層する必要がある。またプラスチックフィルムが高次加工における耐溶剤性、すなわち電極パターニング用の酸性エッチング液やレジスト剥離用のアルカリ水溶液、液晶配向膜の溶剤のN-メチルピロリドン等への耐性を有していない場合には、フィルム上に所定の耐溶剤性を有する層（耐溶剤層）を積層する必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述のようにプラスチ

ックフィルム上にガスバリア層と耐溶剤層を積層するような場合、例えばプラスチックフィルムの両面に湿式コーティング法により耐溶剤層を積層し、更に片面の耐溶剤層に金属酸化物からなるガスバリア層と金属およびまたは金属酸化物による透明導電層を積層する構成が最も簡略に作成でき、好ましく用いられる。

【0005】しかしながらこのような構成のフィルムでは、例えば電極のパターニング等の各種の高次加工を行う上で若干の取り扱い上の問題を生じる場合がある。すなわちこれらの工程でフィルムを水中に浸せきされた場合、水中もしくは水中から取り出した直後にガスバリア層が積層されていない側のフィルム面を凸とする大きなカールを生じる場合があり、工程での取り扱いが悪くなってしまう場合がある。

【0006】このように工程でのフィルム取り扱い性が低下することによる具体的な不具合としては、例えばフィルムに傷や皺を生じたり、フィルム上に塗布されるフォトレジスト膜、液晶配向膜等の膜厚ムラを生じる場合があり、加工工程での歩留まりを低下させ、また加工速度を低下させる原因ともなる。

【0007】本発明の目的は、上記課題を解決し、水中に浸漬してもカールの発生が抑えられ製造工程上の取り扱い性に優れた透明導電性フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも熱可塑性高分子フィルムの両面に膜厚1～20  $\mu\text{m}$ の樹脂硬化層が積層され、片面の該樹脂硬化層上に膜厚3～500 nmの金属酸化物からなるガスバリア層と膜厚5～300 nmの金属および／または金属酸化物からなる透明導電層とがこの順に積層されてなり、少なくとも前記ガスバリア層と透明導電層が積層されていない片面側の樹脂硬化層は、23℃55%RHの吸水率が1%以下であることを特徴とする透明導電性フィルムである。

【0009】すなわち前述した水中に浸せきする事によるフィルムのカール発生は主に以下のようなメカニズムで生じていると考える。

【0010】つまり前記の積層構成を有するフィルムにおいては、片面の樹脂硬化層上に設けられたガスバリア層が水分の浸入を抑制する機能を有するため、ガスバリア層が設けられた側のフィルム面（以後表面側と記す）からは水分が内部に浸入しにくい。これに対しガスバリア層が設けられていない側のフィルム面（以後背面側と記す）からは比較的水分が内部に浸入しやすいという特徴を有している。ここで背面側の樹脂硬化層の吸水率が高い場合には浸入した水分を吸収することにより層が若干膨潤して引っ張り応力が発生し、背面側を凸としたカールの変化を生じる。

【0011】このことから水中に浸せきした時のフィルムのカール発生を抑制するためには、背面側の樹脂硬化層

に低吸水率の層を用いることが効果的であり、具体的には該樹脂硬化層の23℃55%RHの吸水率が少なくとも1%以下、更に好ましくは0.5%以下である事が好ましい。尚、ここで樹脂硬化層の吸水率として通常用いられる飽和吸水率の値ではなく、23℃55%RHでの吸水率を用いた理由は、後述する本発明での吸水率の測定方法における測定精度を高める為である。

【0012】また本発明においては、背面側の樹脂硬化層の吸水率が前記以下であるとともに、熱可塑性高分子フィルムの吸水率や表面側の樹脂硬化層の吸水率が一定値以下であることがより好ましい。

【0013】これはフィルムを水中浸せきする時間が長くなっていくと、背面側から浸入した水分が背面側の樹脂硬化層のみならず熱可塑性高分子フィルム、更には表面側の樹脂硬化層にも浸透していき、加工工程等での大きなカール変化の要因となるからである。

【0014】具体的には熱可塑性高分子フィルムの23℃での飽和吸水率が1%以下であることが好ましく、更に表面側の樹脂硬化層の23℃55%RHでの吸水率が1%以下である事がより好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いる熱可塑性高分子フィルムとしては前記のように23℃における飽和吸水率が1%以下である事が好ましく、特に液晶表示素子の電極基板としての用途に用いる場合においては、150℃以上のガラス転移温度と20nm以下の面内リタデーションを有していることがより好ましい。

【0016】このようなフィルムとしては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールフルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(アルキル)シクロアルカン等の1種類または2種類以上をビスフェノール成分とするポリカーボネート(例えば帝人化成製「C1400」やバイエル製「APEC-HT9371」等)によるフィルム、ポリアリレート(例えばユニチカ製「Uポリマー」)によるフィルム、非晶性ポリオレフィンによるフィルム(例えば日本合成ゴム製「アトンフィルム」)等が好ましく挙げられ、フィルムの製膜方法としては溶液流延法もしくは溶融押し出し法等が挙げられる。

【0017】また熱可塑性高分子フィルムの両面に積層される樹脂硬化層は必ずしも同様の仕様のものである必要はないが、液晶表示素子の電極基板としての用途においては少なくとも以下のような所定の耐溶剤性を有することが望ましい。すなわち少なくとも5%水酸化カリウム水溶液、5%塩酸、nメチルピロリドン樹脂硬化層上にそれぞれ滴下して、30℃で10分間放置した後に滴下部分に肉眼で外観変化がいずれも生じていないことが好ましい。

【0018】このような樹脂硬化層として具体的には活性光線(例えば紫外線)の照射により硬化が進行する樹

脂、その中でも特に分子内に多数のアクリレート基を有する樹脂や、各種のアルコキシシランを前駆体とするシリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系、メラミン系樹脂等の主に熱による硬化する樹脂が好ましく用いられる。

【0019】アクリレート基を有する樹脂としては、例えばジメチロールシクロデカンジアクリレート(DCPA)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート等の各種ジアクリレートを挙げることができる。

【0020】アルコキシシランを前駆体とするシリコーン系樹脂としては、例えばエポキシ基含有の珪素アルコキシドの加水分解、縮合物からなるものを挙げることができる。かかる珪素アルコキシドとしては例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを例示することができる。上記の珪素アルコキシドは、アミノ基含有の珪素アルコキシドと適当な割合で混合する事により層の架橋度が向上するので好ましい。ただしアミノ基含有の珪素アルコキシドは吸水性が若干高いので、両者の混合割合は重量比でおよそ9:1~3:1の範囲が好ましい。

【0021】更に必要に応じてそれらの樹脂にシリカ、アルミナ等の無機微粒子を適量配合したものも好ましく用いられる。更には、触媒もしくは硬化促進剤、および該層の製膜性、機能性を高めるための各種添加剤(レベリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤など)の添加も適時行われる。尚、これら樹脂硬化層は耐溶剤性を発現する為、比較的架橋密度を高く形成する必要がある、一般的に分子内に多数の官能基を有し、反応性が高い樹脂であることが好ましい。

【0022】これらの樹脂硬化層をフィルム上にコーティングする方法としては、公知のロールコーティング法が用いられ、より具体的にはグラビヤコート、マイクログラビヤコート、マイヤーバーコート、リバースコート等の各種の方法が用いられる。この際必要に応じて樹脂成分を溶剤に適当な濃度で溶解したのちにコーティングを行う事も好ましい。

【0023】これら樹脂硬化層の膜厚は1~20μmの範囲にある事が好ましい。膜厚が1μm以下では十分な耐溶剤性が発現しなくなる場合があり、また20μm以上では層の密着性の悪化等の物性低下が生じるので好ましくない。

【0024】尚、背面側の樹脂硬化層は、前記高分子フィルムの耐溶剤層として機能するが、この樹脂硬化層については、層表面にわずかに凹凸形状を形成する事によりフィルムの滑り性を高める事が好ましく行われる。具体的には樹脂硬化層の内部に少量のフィラーを添加する方法や、あらかじめ凹凸が形成された型に未硬化の樹脂

層を密着させた状態で層を硬化させる方法等が好ましく用いられる。

【0025】フィラーとしては、酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム等の金属酸化物系微粒子やポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の樹脂を適度に架橋してなる樹脂系微粒子が好ましく用いられる。尚、前者の金属酸化物系微粒子は、各種の金属アルコキシ化合物を焼成することによって得られる微粒子も含むものとする。

【0026】金属酸化物によるガスバリア層としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素等の無機金属酸化物層が好ましく用いられ、層の膜厚が3～500 nmの範囲にあることが好ましい。このようなガスバリア層は公知のスパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法、CVD法等により作成が可能である。これらの方法では一般的に3 nm以下の膜厚の層を均一かつ安定に形成することはかなり難しく、また500 nm以上の膜厚に形成する場合には層の形成に非常に長い時間を要するので好ましくない。

【0027】こうしたガスバリア層を形成した後のフィルムの30℃90%RH環境下における酸素透過率および40℃90%RH環境下での水蒸気透過率が各々少なくとも $3 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、 $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくはそれぞれ $1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

【0028】透明導電層としては、インジウム、錫、亜鉛、鉛等の酸化物もしくはそれらを適当な割合で混合したものを主成分とし、必要に応じて少量のチタン、フッ素、珪素、窒素、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、銅、レニウム、ガドリニウム等を比抵抗調整の為にドーパントとして添加してなる金属酸化物からなる層、銀、アルミニウム等の金属からなる層、これらの金属酸化物層と金属層を積層してなる複合層等が好ましく用いられ、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等により形成されることが好ましい。

【0029】導電層の透明性に関して膜厚100 nmあたりの波長550 nmにおける光吸収率が10%以下、より好ましくは5%以下であることが好ましく、膜厚については5～300 nmの範囲にあることが好ましい。膜厚が5 nm以下では均一かつ安定に層を形成するのがかなり難しく、膜厚が300 nm以上では光の吸収が増加し、作成に多くの時間を要することから好ましくない。

【0030】尚、導電層の面抵抗は用途に応じて調整することが好ましく、具体的には層の比抵抗、膜厚を調整することにより前記面抵抗の調整が可能になる。

【0031】尚、本発明の透明導電性フィルムは、熱可塑性高分子フィルムの両面に樹脂硬化層が積層され、その片面の樹脂硬化層上にガスバリア層と透明導電層が積

層された構成をその基本構成とするものであるが、熱可塑性高分子フィルムと樹脂硬化層との中間の位置に両者の密着力を向上させる機能や樹脂硬化層の硬化収縮力を補償する機能を有するアンカー層を積層することも必要に応じて行われる。

【0032】またフィルムのガスバリア性を更に高めたい場合には、前記熱可塑性高分子フィルムと樹脂硬化層との中間の位置に金属酸化物もしくは樹脂材料等によるガスバリア層を積層することも好ましく行われる。

【0033】

【実施例】以下実施例をもって本発明を更に詳しく説明する。尚、各種評価は以下の要領で実施した。

【0034】1. 樹脂硬化層および熱可塑性高分子フィルムの吸水率

樹脂硬化層のサンプルの作成方法として、樹脂硬化層が熱硬化型樹脂である場合には、ガラス板上に乾燥膜厚約5  $\mu\text{m}$ にコーティングして130℃で5分間加熱して樹脂層を硬化させる。また樹脂硬化層が紫外線硬化型樹脂である場合には、樹脂100重量部に対し光開始剤（チバガイギー製イルガキュア187）を5重量部添加した後、ガラス板上に乾燥膜厚約20  $\mu\text{m}$ にコーティングして、160 W/cmの高圧水銀ランプにより積算光量600 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して樹脂層を硬化させる。

【0035】次にステンレス製のヘラを用いて、先の樹脂硬化層をガラス板から剥離させ、もしくは削りにとって膜状もしくはフレーク状、粉状の樹脂硬化物のサンプルを得る。

【0036】上記の樹脂硬化物のサンプルを130℃で6時間、更に150℃で4時間乾燥して、絶乾状態のサンプルを得る。次にこのサンプルを23℃55%RHに調湿された室内に1週間保管して吸湿状態のサンプルを得る。

【0037】また熱可塑性高分子フィルムについては、10 cm四方に切り取ったフィルムをまず120℃で24時間乾燥して絶乾状態のサンプルを得る。次にこのサンプルを23℃の蒸留水に72時間完全に浸せきした後、フィルム表面に付着している水滴を圧縮空気流により吹き飛ばして、飽和吸水状態のサンプルを得る。

【0038】次にこれらのサンプルの吸水率の測定を下記の2種の方法により実施する。すなわち一つの方法（以下A法と記す）としては前記吸水状態の樹脂硬化物に含まれる水分量をカールフィッシャー滴定法を用いて滴定する。具体的には吸水状態のサンプルの重量（サンプル量は約0.1 g程度）を正確に秤量した後、微小水分測定装置（三菱化学製CA-06）および水分気化装置（同社製VA-06。サンプル加熱温度は220℃に設定）を用いて水分量を測定し、「 $100 \times (\text{水分量} / \text{サンプル量})$ 」の値（単位%）を、樹脂硬化物の23℃55%RHにおける吸水率もしくは熱可塑性高分子フィ

ルムの23℃の飽和吸水率の値とした。

【0039】またもう一つの測定法（以下B法と記す）としては前記絶乾状態でサンプル重量（サンプル量は20g以上とする）と吸水状態での重量をそれぞれ測り、「 $100 \times (\text{吸水状態の重量} - \text{絶乾状態の重量}) / \text{吸水状態の重量}$ 」の値（単位％）を、樹脂硬化物の23℃55％RHにおける吸水率もしくは熱可塑性高分子フィルムの23℃の飽和吸水率の値とした。

【0040】2. 水浸せきカール性

10cm角に切り取ったフィルムサンプルを23℃55％RHに調湿された室内に1週間保管した状態を初期状態とし、このサンプルを23℃の蒸留水を満たしたビーカー（容量2リットル）の底部に沈め、3分後に水中から取り出し、サンプルに付着した水滴を圧縮空気流により吹き飛ばした状態を吸水状態とする。

【0041】フィルムのカールの値は、水平に保持されたガラス板上でのフィルムサンプル4端の持ち上がり量の平均値を用いることとし、前記初期状態のサンプルと吸水状態のサンプルのカールの値を比較することでサンプルの水浸せきカール性の大小を評価した。

【0042】尚、カールの値の正負の符号については、フィルムサンプルのガスバリア層および透明導電層が積層された面が凹状にカールする場合を正とし、この面が凸状にカールする場合を負としている。

【0043】3. 酸素透過率

酸素透過率測定装置（モダンコントロール製OX-TRAN 2/20型）を用い30℃90％RH雰囲気下における酸素透過率を測定した。

【0044】4. 水蒸気透過率

水蒸気透過率測定装置（モダンコントロール製パーマトラン W1A型）を用い40℃90％RH雰囲気下における水蒸気透過率を測定した。

【0045】〔実施例1〕熱可塑性高分子フィルムとして、厚みが約100μm、面内リタレーション約8nm、ガラス転移温度約156℃のポリカーボネートフィルム（帝人製ピュアエースC110）を用いた。尚、このポリカーボネートフィルムの23℃での飽和吸水率の測定結果はA法、B法ともに約0.3％であった。このフィルムの両面にそれぞれ、紫外線硬化型樹脂としてジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（共栄社化学製「ライトアクリレートDCPA」）70重量部およびポリエステルアクリレート（東亜合成化学製「アロニックスM8560」）30重量部、光開始剤としてチバガイギー製「イルガキュア187」5重量部、レベリング剤として東レ・ダウシリコン製「SH28PA」0.05重量部、希釈剤として1メトキシ2プロパノール160重量部よりなる塗液を乾燥膜厚が約5μmになるようにロールコーティングし、60℃で30秒乾燥後、強度160W/cmの高圧水銀ランプにより積算光量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して樹脂硬化層を形成し

た。尚、この樹脂硬化層は前述の耐溶剤性試験において全く問題を生じなかった。

【0046】次にフィルムの片面に酸化珪素からなるガスバリア層をスパッタ法により形成した。すなわちガスバリア層を積層しない側のフィルム面に保護フィルムとしてサンエー化学製PAC-IIをラミネートした状態で、BドーピングしたSiターゲットを設置した巻き取り式のマグネトロンスパッタリング装置にフィルムを配置して $3 \times 10^{-6}$ Torrまで排気した後、O<sub>2</sub>/Ar = 3:7の混合ガスを100sccm導入し、圧力を $8 \times 10^{-4}$ Torrになるように調整した。メインロール温度25℃、投入電力密度1W/cm<sup>2</sup>、フィルム速度1.0m/分の条件で反応性スパッタリングを行い、約30nmの厚みの酸化珪素によるガスバリア層を形成した。尚、このガスバリア層を形成したフィルムのガスバリア性は、酸素透過率0.5cc/m<sup>2</sup>・day・atm、水蒸気透過率0.9cc/m<sup>2</sup>・day・atmであった。

【0047】続いてこの酸化珪素層上に、Sn/In = 1:9の混合物を焼成してなるITOターゲットを用いて透明導電膜を積層した。すなわち先と同様に装置内を $3 \times 10^{-6}$ Torrまで排気した後、O<sub>2</sub>/Ar = 1:2:98.8の混合ガスを100sccm導入し、圧力を $1 \times 10^{-3}$ Torrになるように調整した。メインロール温度25℃、投入電力密度1W/cm<sup>2</sup>、フィルム速度0.4m/分の条件でスパッタリングを行い、約25nmの厚みのITOによる透明導電層を形成した。尚、この透明導電層の面抵抗は約300Ω/□であった。こうして作成された透明導電性フィルムの水浸せきカール性および樹脂硬化層の吸水率については表1に記す。

【0048】〔実施例2〕フィルムの両面に樹脂硬化層を下記のように形成した以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。すなわち、水720重量部、2-プロパノール1080重量部の混合溶媒に、酢酸88重量部を加えた後、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン725重量部と3-アミノプロピルトリメトキシシラン176重量部を順次加えて3時間攪拌したものを塗液としてフィルムの両面にロールコーティングして乾燥膜厚約2μmの樹脂硬化層を形成した。尚、この樹脂硬化層の耐溶剤性は全く問題がなかった。こうして作成された透明導電性フィルムの水浸せきカール性および樹脂硬化層の吸水率については表1に記す。

【0049】〔比較例1〕フィルムの両面に樹脂硬化層を下記のように形成した以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。すなわち紫外線硬化型樹脂として日本合成ゴム製「デソライトKZ7827」140重量部、希釈剤として1メトキシ2プロパノール60重量部、レベリング剤塗液として東レ・ダウ

シリコン製「SH28PA」0.05重量部、希釈溶剤1メトキシ2プロパノール160重量部よりなる塗液を乾燥膜厚が約4 $\mu$ mになるようにロールコーティングし、60℃で30秒乾燥後、強度160W/cmの高圧水銀ランプにより積算光量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して樹脂硬化層を形成した。尚、この樹脂硬化層の耐溶剤性は全く問題がなかった。こうして作成された透明導電性フィルムの水浸せきカール性および樹脂硬化層の吸水率については表1に記す。

【0050】〔比較例2〕フィルムの両面に樹脂硬化層を下記のように形成した以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。すなわちウレタンアクリレート系の紫外線硬化型樹脂（十条ケミカル製「T

PH19」）100重量部、希釈溶剤として1メトキシ2プロパノール180重量部、レベリング剤塗液として東レ・ダウシリコン製「SH28PA」0.05重量部、希釈溶剤1メトキシ2プロパノール160重量部よりなる塗液を乾燥膜厚が約4 $\mu$ mになるようにロールコーティングし、60℃で30秒乾燥後、強度160W/cmの高圧水銀ランプにより積算光量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して樹脂硬化層を形成した。尚、この樹脂硬化層の耐溶剤性は全く問題がなかった。こうして作成された透明導電性フィルムの水浸せきカール性および樹脂硬化層の吸水率については表1に記す。

【0051】

【表1】

	樹脂硬化層の 吸水率/A法	樹脂硬化層の 吸水率/B法	水浸せき前の カール量(a)	水浸せき後の カール量(b)	カール変化量 (b)-(a)	取扱い性
実施例1	0.6%	0.4%	-3mm	+1mm	4mm	○
実施例2	0.2%	0.1%	-4mm	-2mm	2mm	○
比較例1	1.6%	1.1%	-2mm	+18mm	20mm	×
比較例2	1.4%	1.3%	-3mm	+15mm	18mm	×

【0052】

【発明の効果】本発明の透明導電性フィルムは、電極エッチング等の高次加工プロセスにおいてフィルムが水中に浸せきされる場合に、浸せき前後でのフィルムカール

の変化が少ないので、工程での取り扱い性が良く、従来よりも優れた生産性および高い歩留まりで多種の加工が可能となる特徴を有している。

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 直也  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 八幡 一雄  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内

Fターム(参考) 2H092 HA04 MA04 MA05 MA06 MA07  
MA09 NA17 NA29 PA01  
3K007 AB13 AB18 BA07 CA06 CB01  
4F100 AA17D AA17E AA20 AA28  
AA30 AB01E AK01A AK01B  
AK01C AK25 AK45 BA05  
BA07 BA10B BA10E EH46  
EH66 EJ08 EJ54 EJ86 GB41  
JA20B JA20C JA20D JA20E  
JB07 JB12B JB12C JB14B  
JB14C JB16A JD02D JD03  
JD04 JD15A JD15B JD15C  
JG01E JL01 JL02 JL04  
JL05 JN01E YY00A YY00B  
YY00C YY00D YY00E  
5G307 FA02 FB01 FB02 FC03 FC10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :  
2000-238176

(43)Date of publication of application :  
05.09.2000

(51)Int.Cl.  
B32B 9/00  
  
B32B 7/02  
  
G02F 1/1343  
  
H01B 5/14  
  
// H05B 33/28

(21)Application number :  
11-043077

(71)Applicant :  
TEIJIN LTD  
(22)Date of filing :  
22.02.1999

(72)Inventor :  
KIN TATSUICHIRO  
TSUBOI SEIJI  
SAITO NAOYA  
HACHIMAN KAZUO

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film suppressed in the generation of a curl even if immersed in water and excellent in handling properties from an aspect of a manufacturing process.

SOLUTION: A transparent conductive film is obtained by laminating resin cured layers with a thickness of 1-20  $\mu\text{m}$  on both surfaces of a thermoplastic polymeric film and laminating a gas barrier layer with a thickness of 3-500 nm comprising metal oxide and a transparent conductive layer with a thickness of 5-300 nm comprising a metal and/or metal oxide on the resin cured layer on the single surface of the polymeric film in this order. In this case, the resin cured layer not having the gas barrier layer and the transparent conductive layer laminated thereon has a water absorption of 1% or less under a 23°C/55% RH condition.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin curing layer of 1-20 micrometers of thickness is laminated by both sides of a thermoplastic high polymer film at least, This order comes to laminate a transparent conductive layer which consists of metal of a gas barrier layer and 5-300 nm of thickness and/or a metallic oxide which consist of a metallic oxide of

3-500 nm of thickness on this resin curing layer of one side, A transparent conductive film, wherein water absorption of 23 \*\*55%RH of a resin curing layer by the side of one side by which said gas barrier layer and a transparent conductive layer are not laminated at least is 1% or less.

[Claim 2]The transparent conductive film according to claim 1, wherein saturation water absorption at 23 \*\* of said thermoplastic high polymer film is 1% or less.

[Claim 3]The transparent conductive film according to claim 1 or 2, wherein water absorption in 23 \*\*55%RH of a resin curing layer by the side of one side by which said gas barrier layer and a transparent conductive layer are laminated is 1% or less.

[Claim 4]The transparent conductive film according to any one of claims 1 to 3 which appearance change does not produce into a dropping portion with the naked eye after a resin curing layer's trickling an at least 5% potassium hydroxide solution, 5% chloride, and n methyl pyrrolidone, respectively and neglecting it for 10 minutes at 30 \*\*.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially, it is preferably used as an electrode substrate of a liquid crystal display element, and also the transparent conductive film of this invention can be used also as electrode substrates, such as an electroluminescent element and an electrochromism element.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, pager (pager), and cellular (cellular phone) and the liquid crystal display element which replaces the conventional glass substrate and uses a plastic as a substrate along with expansion of portable device use of an electronic notebook, pen input apparatus, etc. are beginning to be put in practical use.

[0003]Although the liquid crystal display element using a plastic plate fills the request of insincere-izing in said use, and shock-proof improvement and also improvement in visibility of a display image can be realized, In order to prevent the phenomenon in which air, a steam, etc. which are the fault penetrate a plastic film, enter into the inside of a liquid crystal layer, and generate a display defect, it is necessary to laminate on a film the layer (gas barrier layer) which has gas barrier property. Solvent resistance [ in / in a plastic film / high order processing ], i.e., the acidic etchant for electrode patterning and the alkaline aqueous solution for resist removing, when it does not have the tolerance to N-methyl pyrrolidone of the solvent of a liquid crystal orientation film, etc., it is necessary to laminate the layer (solvent layer-proof) which has predetermined solvent resistance on a film.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the case so that a gas barrier layer and a solvent layer-proof may be laminated on a plastic film as mentioned above. For example, the composition which laminates a solvent layer-proof with wet coating method to both sides of a plastic film, and also laminates the transparent conductive layer by the gas barrier layer, the metal, and/or the metal oxidizing zone which turn into a solvent layer-proof of one side from a metallic oxide can create the simplest, and it is used preferably.

[0005]However, in the film of such composition, when performing high order



processing of various kinds, such as patterning of an electrode, for example, the problem of some handling may be produced. That is, the big curl which makes a convex the film plane of the side by which the gas barrier layer is not laminated immediately after taking out a film from underwater or underwater at these processes when a dipping is carried out underwater may be produced, and the handling by a process may worsen.

[0006]Thus, as concrete fault due to the film handling nature in a process falling, For example, it also becomes the cause of producing a crack and a wrinkle on a film, or producing thickness nonuniformity applied on a film, such as a photoresist film and a liquid crystal orientation film, and reducing the yield in a work process, and reducing working speed.

[0007]Even if the purpose of this invention solves an aforementioned problem and immerses it underwater, there is in providing the transparent conductive film where generating of curl is suppressed and which is excellent in the handling nature on a manufacturing process.

[0008]

[Means for Solving the Problem]As for this invention, a resin curing layer of 1-20 micrometers of thickness is laminated by both sides of a thermoplastic high polymer film at least, This order comes to laminate a transparent conductive layer which consists of metal of a gas barrier layer and 5-300 nm of thickness and/or a metallic oxide which consist of a metallic oxide of 3-500 nm of thickness on this resin curing layer of one side, A resin curing layer by the side of one side by which said gas barrier layer and a transparent conductive layer are not laminated at least is a transparent conductive film, wherein water absorption of 23 \*\*55%RH is 1% or less.

[0009]That is, I think that curl generating of a film by carrying out a dipping to underwater [ which was mentioned above ] is produced by the mainly following mechanisms.

[0010]That is, in a film which has the aforementioned laminated constitution, since it has a function in which a gas barrier layer provided on a resin curing layer of one side controls permeation of moisture, from a film plane (it is henceforth described as the surface side) of a side in which a gas barrier layer was provided, moisture cannot infiltrate into an inside easily. On the other hand, from a film plane (it is henceforth described as the back side) of a side in which a gas barrier layer is not provided, it has the feature that moisture infiltrates into an inside comparatively easily. When water absorption of a resin curing layer by the side of the back is high, by absorbing moisture which permeated, a layer swells a little, a tensile stress occurs, and change of curl which made the back side a convex is produced here.

[0011]In order to control curl generating of a film when a dipping is underwater carried out from this thing, it is effective for a resin curing layer by the side of the back to use a layer of low water absorption, and it is preferred that water absorption of 23 \*\*55%RH of this resin curing layer is specifically 0.5% or less still more preferably at least 1% or less. A reason for having used not a value of saturation water absorption usually used but water absorption in 23 \*\*55%RH as water absorption of a resin curing layer here is for raising the accuracy of measurement in a measuring method of water absorption in this invention mentioned later.

[0012]In this invention, while water absorption of a resin curing layer by the side of the back is said following, it is more preferred that water absorption of a thermoplastic high polymer film and water absorption of a resin curing layer by the side of the surface are below constant value.

[0013]This is because moisture which permeated from the back side will permeate not only a resin curing layer by the side of the back but a resin curing layer by the side of a thermoplastic high polymer film and also the surface and will cause a big curl change by a work process etc., if time to carry out the underwater dipping of the film becomes long.

[0014]It is preferred that saturation water absorption in 23 \*\* of a thermoplastic high polymer film is specifically 1% or less, and also it is more preferred that water absorption in 23 \*\*55%RH of a resin curing layer by the side of the surface is 1% or less.

[0015]

[Embodiment of the Invention]It is preferred that the saturation water absorption at 23 \*\* is 1% or less as mentioned above as a thermoplastic high polymer film used for this invention, when using for the use as an electrode substrate of a liquid crystal

display element especially, it is more preferred to have the glass transition temperature of not less than 150 °C and a retardation within a field of 20 nm or less.

[0016]As such a film, for example, bisphenol A, a bisphenol fluorene, The film by the polycarbonate (for example, made in Teijin Chemicals "C1400", the product made from a Beyer "APEC-HT9371", etc.) which uses one kind, such as 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-(alkyl) cycloalkane, or two kinds or more as a bisphenol ingredient, The film by polyarylate (for example, "U polymer" by Unitika), the film (for example, the "ARTON film" by Japan Synthetic Rubber) by amorphous polyolefin, etc. are mentioned preferably, and the solution casting method or a melting extrusion process is mentioned as the film production method of a film.

[0017]Although the resin curing layer laminated by both sides of a thermoplastic high polymer film does not necessarily need to be a thing of the same specification, it is desirable to have the predetermined solvent resistance following at least in the use as an electrode substrate of a liquid crystal display element. That is, after dropping an at least 5% potassium hydroxide solution, 5% chloride, and *N*-methyl pyrrolidone on a resin curing layer, respectively and neglecting it for 10 minutes at 30 °C, it is preferred that no appearance change has arisen into the dropping portion with the naked eye.

[0018]The resin to which hardening specifically advances by the exposure of active light (for example, ultraviolet rays) as such a resin curing layer, The resin by heat to harden is preferably used for the LCDs, such as resin which has many acrylate groups in intramolecular, silicone series resin, epoxy system resin, a phenoxy system, melamine system resin which use various kinds of alkoxysilane as a precursor, also especially in it.

[0019]As resin which has an acrylate group, for example Dimethylolcyclodecadiacrylate (DCPA), Various diacrylate, such as 1,6-hexadiol diacrylate, 1,9-nonanediol diacrylate, the 2-ethyl-2-*n*-butyl- 1, and 3-propoxy acrylate, can be mentioned.

[0020]As silicone series resin which uses alkoxysilane as a precursor, what consists of hydrolysis of the silicon alkoxide of epoxy group content and a condensate, for example can be mentioned. As this silicon alkoxide, gamma-glycidypropyltrimethoxysilane and beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane can be illustrated. Since the degree of cross linking of the above-mentioned silicon alkoxide of a layer improves by mixing at a suitable rate as the silicon alkoxide of amino group content, it is preferred. However, since the silicon alkoxide of amino group content has a little high absorptivity, both mixing ratio has about 9:1 to 3:1 range preferred at a weight ratio.

[0021]What blended a proper quantity of inorganic particles, such as silica and alumina, with those resin if needed is used preferably. Addition of the various additive agents (a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, etc.) for improving a catalyst or a hardening accelerator and the film production nature of this layer, and functionality is also performed timely. In order that these resin curing layer may reveal solvent resistance, it needs to form crosslinking density highly comparatively, and generally has many functional groups in intramolecular, and it is preferred that it is resin with high reactivity.

[0022]The publicly known roll coating method is used as a method of coating these resin curing layers on a film, and various kinds of methods, such as a GURABIYA coat, a microphone log RABIYA coat, a MAIYA bar coat, and a reverse coat, are more specifically used. Under the present circumstances, it is also preferred to coat, after dissolving a resinous principle by the suitable concentration for a solvent if needed.

[0023]As for the thickness of these resin curing layer, it is preferred that it is in the range of 1-20 micrometers. Since there is a case where solvent resistance with thickness sufficient at 1 micrometer or less stops being revealed and the physical-properties fall of aggravation of the adhesion of a layer, etc. arises in not less than 20 micrometers, it is not desirable.

[0024]Although the resin curing layer by the side of the back functions as a solvent layer-proof of said high polymer film, about this resin curing layer, improving the slide nature of a film is preferably performed by forming uneven shape in a layer surface slightly. The method of specifically adding a little fillers inside a resin curing layer, the method of stiffening a layer, where an unhardened resin layer is

stuck in the mold with which unevenness was formed beforehand, etc. are used preferably.

[0025]As a filler, the resin system particles which construct a bridge moderately in resin, such as metallic-oxide system particles, such as oxidized silicon (silica) and an aluminum oxide, polymethylmethacrylate, polystyrene, are used preferably. The former metallic-oxide system particles shall also contain the particles obtained by calcinating various kinds of metal alkoxy compounds.

[0026]It is preferred that inorganic metal oxide layers, such as oxidized silicon, an aluminum oxide, and silicon nitride, are used preferably, and the thickness of a layer is in the range which is 3-500 nm as a gas barrier layer by a metallic oxide. Such a gas barrier layer can be created with publicly known sputtering process, the ion plating method, vacuum deposition, a CVD method, etc. It is quite difficult to generally form the layer of thickness of 3 nm or less uniformly and stably by these methods, and since formation of a layer takes very long time in forming in not less than 500-nm thickness, it is not preferred.

[0027]The oxygen permeability under the 30 \*\*90%RH environment of the film after forming such a gas barrier layer, and the moisture vapor transmission under the 40 \*\*90%RH environment at least respectively Below 3 cc/m<sup>2</sup> and day-atm. It is preferred that it is below 1 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and below 1g/[m ]<sup>2</sup> and day-atm that it is below 3 g/m<sup>2</sup> and day-atm desirable still more preferably, respectively.

[0028]As a transparent conductive layer, what mixed oxides, such as indium, tin, zinc, and lead, or them at a suitable rate is used as the main ingredients, If needed A small amount of titanium, fluoride, silicon, nitrogen, hafnium, a zirconium, The layer which consists of a metallic oxide added as a dopant for specific resistance adjustment of tantalum, copper, a rhenium, gadolinium, etc., It is preferred that the layer which consists of metal, such as silver and aluminum, the composite layer which laminates these metal oxide layers and metal layers, etc. are used preferably, and are formed by sputtering process, the ion plating method, vacuum deposition, etc.

[0029]It is preferred that a thing light absorption rate [ in / about the transparency of a conductive layer / the wavelength of 550 nm per 100 nm of thickness ] is 5% or less more preferably 10% or less, and it is preferred about thickness that it is in the range of 5-300 nm. It is quite difficult for thickness to form a layer uniformly and stably in 5 nm or less, and is not desirable from the absorption of light increasing in not less than 300 nm, and creation taking much time to thickness.

[0030]As for the surface resistance of a conductive layer, adjusting according to a use is preferred, and adjustment of said surface resistance is attained by specifically adjusting the specific resistance of a layer, and thickness.

[0031]Although the transparent conductive film of this invention makes composition by which the resin curing layer was laminated by both sides of the thermoplastic high polymer film, and the gas barrier layer and the transparent conductive layer were laminated on the resin curing layer of the one side the basic constitution, Laminating the anchor layer which has a function which raises both adhesion power, and the function to compensate the cure shrinkage power of a resin curing layer is also carried out to the middle position of a thermoplastic high polymer film and a resin curing layer if needed.

[0032]Laminating the gas barrier layer by metallic oxide or a resin material in the middle position of said thermoplastic high polymer film and a resin curing layer is also performed preferably to improve the gas barrier property of a film further.

[0033]

[Example]This invention is explained in more detail with an example below. Various evaluations were carried out in the following ways.

[0034]1. As a preparation method of the sample of a resin curing layer and the water absorption resin curing layer of a thermoplastic high polymer film, when a resin curing layer is heat-hardened type resin, coat on a glass plate at about 5 micrometers of dry membrane thickness, heat for 5 minutes at 130 \*\*, and stiffen a resin layer. When a resin curing layer is ultraviolet curing type resin, After adding five weight sections of photoinitiators (Ciba-Geigy IRGACURE 187) to resin 100 weight section, it coats on a glass plate at about 20 micrometers of dry membrane thickness, and it irradiates with the ultraviolet rays of addition light volume 600 mJ/cm<sup>2</sup> with the high-pressure mercury lamp of 160 w/cm, and a resin layer is stiffened.

[0035]Next, using the spatula made from stainless steel, a previous resin curing layer is made to exfoliate from a glass plate, or it shaves off, and the sample of the shape of a film or the shape of a flake, and a powdered resin curing thing is obtained.

[0036]The sample of the above-mentioned resin curing thing is dried at 6 hours and also 150 °C at 130 °C for 4 hours, and the sample of an absolute dry condition is obtained. Next, this sample is kept for one week to the interior of a room whose humidity was controlled by 23 %RH, and the sample of a moisture absorption state is obtained.

[0037]About a thermoplastic high polymer film, the film cut off for 10 cm around is first dried at 120 °C for 24 hours, and the sample of an absolute dry condition is obtained. Next, after carrying out the dipping of this sample to 23 °C distilled water thoroughly for 72 hours, the waterdrop adhering to a film surface is blown away by compressed air flow, and the sample of a saturation water absorption state is obtained.

[0038]Next, the water absorption of these samples is measured by two sorts of following methods. That is, the moisture content contained in the resin curing thing of said water absorption state as one method (it is described as the A method below) is titrated using a Karl Fischer titration method. A minute water measurement device (Mitsubishi Chemical CA-06) and a moisture vaporizer (the company's VA-06.) after specifically carrying out weighing of the weight (about [ The amount of samples about 0.1 ] g) of the sample of a water absorption state correctly Sample cooking temperature used setting out for 220 °C, measured the moisture content, and made the value (unit %) of "100x (a moisture content/the amount of samples)" the value with a water absorption [ in 23 %RH of a resin curing thing ], or a saturation water absorption of 23 °C of a thermoplastic high polymer film.

[0039]As another measuring method (it is described as the B method below), sample weight (the amount of samples shall be not less than 20g) and the weight in a water absorption state are measured by said absolute dry condition, respectively, The value (unit %) of "weight of 100x (weight of the weight-absolute dry condition of a water absorption state) / water absorption state" was made into the value with a water absorption [ in 23 %RH of a resin curing thing ], or a saturation water absorption of 23 °C of a thermoplastic high polymer film.

[0040]2. The state where the film sample cut off on 10 cm of submersion cough curl nature square was kept for one week to the interior of a room whose humidity was controlled by 23 %RH is made into an initial state, This sample is sunk into the pars basilaris ossis occipitalis of the beaker (capacity of 2 l.) which filled 23 °C distilled water, it takes out from the water in 3 minutes, and the state where the waterdrop adhering to a sample was blown away by compressed air flow is made into a water absorption state.

[0041]It presupposed the value of curl of a film that the average value of the amount of lifting of film sample 4 end on the glass plate held horizontally is used, and comparing the value of curl of the sample of said initial state and the sample of a water absorption state estimated the size of the submersion cough curl nature of a sample.

[0042]About the numerals of the positive/negative of the value of curl, the case where the field where the gas barrier layer and transparent conductive layer of the film sample were laminated curls to a concave is made positive, and the case where this field curls to convex is made negative.

[0043]3. The oxygen permeability oxygen transmission rate measurement system (product OX-TRANmade from modern control 2/20 type) was used, and the oxygen permeability under 30 %RH atmosphere was measured.

[0044]4. The moisture-vapor-transmission water-vapor transmission measuring device (permanent wave tolan Wmade from modern control A type) was used, and the moisture vapor transmission under 40 %RH atmosphere was measured.

[0045][Example 1] Thickness used the polycarbonate film (Teijin pure ace C110) which are about 100 micrometers, a retardation within a field of about 8 nm, and the glass transition temperature of about 156 °C as a thermoplastic high polymer film. The A method and the B method of the measurement result of the saturation water absorption in 23 °C of this polycarbonate film were about 0.3%. To both sides of this film, as ultraviolet curing type resin, respectively Dimethylol tricyclodecane diacrylate (product made from Kyoeisha chemicals "light acrylate DCPA") 70 weight section, and polyester-acrylates (product made from Toagosei chemicals "ARONIKUSU M8560") 30

weight section, As a photoinitiator, as Ciba-Geigy "IRGACURE 187" 5 weight section and a leveling agent "SH28PA" 0.05 made from Toray Industries Dow silicone weight section, Roll coating of the coating liquid which consists of diluting solvent 1 methoxy 2 propanol 160 weight section was carried out so that dry membrane thickness might be set to about 5 micrometers, and it irradiated with the ultraviolet rays of addition light volume 600 mJ/cm<sup>2</sup> at 60 \*\* with the high-pressure mercury lamp of after 30-second desiccation and intensity 160 W/cm, and the resin curing layer was formed. This resin curing layer did not produce a problem at all in the above-mentioned resistance to solvents test.

[0046]Next, the gas barrier layer which becomes one side of a film from oxidized silicon was formed by the sputtering technique. Namely, where PAC-II made from the Sun Ey chemicals is laminated as a protective film in the film plane of the side which does not laminate a gas barrier layer, B dope After arranging a film to the rolling-up-type magnetron sputtering system which installed the Si target carried out and exhausting to 3x10<sup>-6</sup>Torr, 100sccm introduction of the mixed gas of O<sub>2</sub>/Ar=3:7 was carried out, and the pressure was adjusted so that it might be set to 8x10<sup>-4</sup>Torr. Reactive sputtering was performed on condition of for 1.0-m/in the main roll temperature of 25 \*\*, supplied power density 1 W/cm<sup>2</sup>, and film speed, and the gas barrier layer by oxidized silicon about 30 nm thick was formed. The gas barrier property of the film in which this gas barrier layer was formed was oxygen permeability 0.5 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and moisture-vapor-transmission 0.9 cc/m<sup>2</sup> and day-atm.

[0047]Then, on this oxidized silicon layer, the transparent conducting film was laminated using the ITO target which calcinates the mixture of Sn/In=1:9. That is, after exhausting the inside of a device to 3x10<sup>-6</sup>Torr like the point, 100sccm introduction of the mixed gas of O<sub>2</sub>/Ar=1.2:98.8 was carried out, and the pressure was adjusted so that it might be set to 1x10<sup>-3</sup>Torr. Sputtering was performed on condition of for 0.4-m/in the main roll temperature of 25 \*\*, supplied power density 1 W/cm<sup>2</sup>, and film speed, and the transparent conductive layer by ITO about 25 nm thick was formed. The surface resistance of this transparent conductive layer was about 300ohm/\*\*. In this way, about the created water absorption of the submersion cough curl nature of a transparent conductive film, and a resin curing layer, it describes in Table 1.

[0048][Example 2] The transparent conductive film was completely created like Example 1 except having formed the resin curing layer in both sides of a film as follows. To namely, the mixed solvent of water 720 weight section and 2-propanol 1080 weight section. After adding acetic acid 88 weight section, By making into coating liquid what added 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane 725 weight section and 3-aminopropyl trimethoxysilane 176 weight section one by one, and stirred them for 3 hours, roll coating was carried out to both sides of the film, and the resin curing layer of about 2 micrometers of dry membrane thickness was formed in them. The solvent resistance of this resin curing layer was completely satisfactory. In this way, about the created water absorption of the submersion cough curl nature of a transparent conductive film, and a resin curing layer, it describes in Table 1.

[0049][Comparative example 1] The transparent conductive film was completely created like Example 1 except having formed the resin curing layer in both sides of a film as follows. As ultraviolet curing type resin, namely, Japan Synthetic Rubber "DESORAITOKZ7827" 140 weight section, As a diluting solvent, as 1 methoxy 2 propanol 60 weight section and leveling agent coating liquid "SH28PA" 0.05 made from Toray Industries Dow silicone weight section, Roll coating of the coating liquid which consists of diluting solvent 1 methoxy 2 propanol 160 weight section was carried out so that dry membrane thickness might be set to about 4 micrometers, and it irradiated with the ultraviolet rays of addition light volume 600 mJ/cm<sup>2</sup> at 60 \*\* with the high-pressure mercury lamp of after 30-second desiccation and intensity 160 W/cm, and the resin curing layer was formed. The solvent resistance of this resin curing layer was completely satisfactory. In this way, about the created water absorption of the submersion cough curl nature of a transparent conductive film, and a resin curing layer, it describes in Table 1.

[0050][Comparative example 2] The transparent conductive film was completely created like Example 1 except having formed the resin curing layer in both sides of a film as follows. Namely, ultraviolet-curing-type-resin (made in ten-section chemical "TPH19") 100 weight section of a urethane acrylate system, As a diluting solvent, as

1 methoxy 2 propanol 180 weight section and leveling agent coating liquid "SH28PA" 0.05 made from Toray Industries Dow silicone weight section, Roll coating of the coating liquid which consists of diluting solvent 1 methoxy 2 propanol 160 weight section was carried out so that dry membrane thickness might be set to about 4 micrometers, and it irradiated with the ultraviolet rays of addition light volume 600 mJ/cm<sup>2</sup> at 60 °C with the high-pressure mercury lamp of after 30-second desiccation and intensity 160 W/cm, and the resin curing layer was formed. The solvent resistance of this resin curing layer was completely satisfactory. In this way, about the created water absorption of the submersion cough curl nature of a transparent conductive film, and a resin curing layer, it describes in Table 1.

[0051]

[Table 1]

[0052]

[Effect of the Invention] Since the transparent conductive film of this invention has little change of film curl before and after a dipping when the dipping of the film is underwater carried out in high order processing processes, such as electrode etching, The handling nature in a process is good and has the feature which becomes processible [ a variety ] by the conventionally outstanding productivity and high yield.

[Translation done.]